

STRUTTURE DI LEWIS

Sono utilizzate per rappresentare le molecole covalenti (non strutture ioniche). Gli elettroni di core (quelli interni) non partecipano ai legami per cui non vengono rappresentati. Gli elettroni di valenza invece, essendo quelli esterni che intervengono nei legami, vengono rappresentati. La rappresentazione di Lewis non mostra la forma della molecola (geometria molecolare), ma mette in evidenza le connessioni atomiche, la carica che ci può essere sui vari atomi, i legami singoli, doppi o tripli. La rappresentazione di Lewis segue delle regole:

- Si considerano e rappresentano solo gli elettroni di valenza;
- La coppia elettronica che non partecipa al legame va rappresentata con un trattino - o con due puntini ••

1. Bisogna contare tutti gli elettroni di valenza presenti sugli atomi della molecola. Gli elettroni di valenza sono fondamentali perché devono comparire nella struttura di Lewis. Molecole che hanno un numero pari di elettroni di valenza, non hanno mai elettroni spaiati.
2. Bisogna scegliere un atomo centrale a cui sono legati gli altri atomi. L'atomo centrale solitamente è il meno elettronegativo, a volte è l'atomo unico, l'idrogeno non è mai l'atomo centrale e di solito è nel livello più esterno (vanno quindi inseriti per ultimi). Bisogna scrivere una struttura plausibile.
3. Bisogna inserire tutti gli altri elettroni (fino ad arrivare al totale degli elettroni di valenza). (si parte dagli atomi esterni e si aggiunge loro degli elettroni per completare il guscio di valenza)
4. Verificare gli ottetti su tutti gli atomi. Spesso l'atomo centrale non raggiunge l'ottetto con i legami semplici. Si usano quindi doppietti di non legame per fare legami multipli, in modo da raggiungere loro gli 8 e- esterni.
5. Verificare la carica formale. La Carica Formale è il calcolo delle cariche totali presenti su una molecola (densità elettronica attorno ad ogni atomo). Si contano gli elettroni di valenza dell'atomo centrale ai quali si tolgono il numero di legami covalenti e il numero di elettroni dei doppietti di non legame. La carica formale se l'atomo in questione ha un eccesso o un difetto di carica. La carica formale è diversa dallo stato di ossidazione. La somma delle cariche formali calcolate per ogni atomo deve essere uguale alla carica della molecola. Cariche formali negative tendono a stare sugli atomi più elettronegativi. Inoltre le strutture con cariche di uguale segno su atomi adiacenti sono improbabili.
6. Scrivere le eventuali formule di risonanza

ECCEZIONI all'OTTETTO

Nel legame covalente gli elementi del terzo periodo eccedono perché hanno più di 8 elettroni di valenza ma anche le molecole elettrone deficienti cioè quelle a base di Boro per esempio (si forma quindi un legame dativo). Ci sono anche specie che hanno un numero dispari di elettroni ad esempio NO che ha un elettrone spaiato. Gli elementi a partire dal terzo periodo, analogamente ai metalli di transizione, possono sfruttare gli orbitali d espandendo anche il loro l'ottetto.

IBRIDI E STRUTTURE DI RISONANZA

A volte la molecola può essere descritta da più formule di Lewis (formule limite). Una formula di Lewis può non essere sufficiente per descrivere in maniera corretta la struttura reale. La struttura reale è un ibrido di risonanza tra le diverse strutture. Per descrivere in maniera completa la molecola, bisogna disegnare tutte le strutture possibili. Vedi $[CO_3]^{2-}$. In questo caso il doppio legame non è fermo su uno specifico legame C-O ma si dice che è delocalizzato. Quando si misura la distanza C-O si riconoscono 3 distanze identiche, più lunghe di quelle di un legame doppio ma più corte di quelle di un legame singolo. Questo avviene perché il doppietto elettronico del doppio legame è delocalizzato nella molecola e cambia posizione. Significa che le cariche negative non stanno sui due ossigeni che non formano doppi legami, ma sono distribuite su tutti gli ossigeni della molecola. È un modo per alleviare e distribuire la carica di una molecola. Più strutture di risonanza si possono descrivere di una molecola o ione, più questa sarà stabile. In una struttura di risonanza non cambia la posizione degli atomi ma si spostano solo gli elettroni e quindi i legami.

Si può calcolare un Ordine di Legame. L'ordine di legame è un numero che indica nelle formule di risonanza, se dei legami sono più vicini ad essere ad un legame singolo, doppio o triplo. Si considera il numero dei doppietti di legame (un legame singolo è un doppietto, un legame doppio sono due doppietti) e lo si divide per il numero di interazioni tra gli atomi. (un legame doppio e un legame triplo valgono come 1 perché non si considera il numero di legami ma il numero di interazioni tra due atomi)

Ordine di Legame = 1 legame Singolo

Ordine di Legame = 2 Legame Doppio

Ordine di Legame = 3 Legame Triplo

Ordine di Legame = 1,3 (situazione intermedia tra legame singolo e doppio, siamo in una formula di risonanza)

GEOMETRIE MOLECOLARI E TEORIA VSEPR

Le strutture di Lewis non mostrano la geometria delle molecole ma solo la disposizione degli elettroni e le interazioni tra gli atomi. Per trovare la geometria di una molecola si utilizza la Teoria VSEPR o Teoria della Repulsione delle coppie di e- dei gusci di valenza. Questa teoria si basa sul fatto che gli elettroni in una molecola si respingono tra di loro sia che siano e- di legame sia che facciano parte di doppietti di non legame. Per via di queste repulsioni gli elettroni sono costretti a disporsi attorno all'atomo centrale allontanandosi e prendendo la posizione migliore per minimizzare la repulsione. La repulsione degli elettroni quindi determina la geometria della molecola.

L'Ingombro Sterico è lo spazio occupato da un doppietto elettronico attorno all'atomo di riferimento. L'ingombro sterico dei doppietti di non legame è minore dell'ingombro sterico dei doppietti di legame. Il doppietto di non legame infatti è schiacciato verso l'atomo di appartenenza mentre i doppietti di legame occupano lo spazio tra due atomi. Più i doppietti sono vicini, maggiore è la repulsione. Di conseguenza le repulsioni maggiori sono quelle che stanno tra due doppietti di non legame (ingombro sterico minore).

Si può quindi concludere che la repulsione tra due doppietti di non legame è molto alta ed è maggiore della repulsione tra un doppietto di non legame e un doppietto di legame che a sua volta è maggiore della repulsione tra due doppietti di legame.

Per determinare la geometria della molecola attraverso la teoria VSEPR bisogna partire dalla struttura di Lewis e quindi identificare le coppie di e- attorno all'atomo centrale. Si contano quindi sia i doppietti di non legame che i doppietti di non legame. I legami tripli e doppi contano come uno perché costituiscono un'unica interazione (a prescindere dal numero di e- coinvolti).

Ci sono poi delle geometrie a cui bisogna riferirsi per trovare la specifica geometria della molecola. Le geometrie di riferimento sono la Geometria Lineare, la geometria Triangolare Planare (2d), la geometria tetraedrica (piramide trigonale - 3d), la bipiramide trigonale e la geometria ottaedrica. Come terzo passaggio, riferendosi all'atomo centrale, si trova la geometria molecolare di riferimento (vedi precedenti).

La geometria effettiva della molecola è diversa da quella di riferimento in cui contano solamente i doppietti di legame. Una volta trovata la geometria di riferimento si contano le coppie di legame (X) e le coppie di non legame (E); l'atomo centrale a cui si fa riferimento viene denominato A. Utilizzando la tabella delle geometrie VSEPR si trova la geometria corrispondente. Un atomo che ha 4 doppietti elettronici in totale avrà una geometria di riferimento tetraedrica. Se ha 2 doppietti di non legame (E2) e due doppietti di legame (X2), la sua geometria sarà AX2E2 ovvero una geometria piegata.